

PRODUCTION OF THERMOPLASTIC POLYESTER

Publication number: JP10310638

Publication date: 1998-11-24

Inventor: KANAKA KEIICHI

Applicant: POLYPLASTICS CO

Classification:

- international: **C08G63/91; C08G81/00; C08G63/00; C08G81/00;**
(IPC1-7): C08G63/91; C08G81/00

- European:

Application number: JP19970119353 19970509

Priority number(s): JP19970119353 19970509

Report a data error here

Abstract of JP10310638

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a thermoplastic polyester excellent in hydrolysis resistance by adding a specified amt. of a nitrogen-contg. org. base at any desired step of the esterification and adding a specified amt. of an organophosphorus compd. at the step of polycondensation so as to form a thermoplastic polyester having a specified carboxylated terminal content and hydroxylated terminal content. **SOLUTION:** An arom. dicarboxylic acid or its deriv., a diol, and a monofunctional compd. (e.g. benzoic acid) are subjected to transesterification or esterification in the presence of a metal catalyst (e.g. an organotitanium compd.) in an amt. of 10-2,000 ppm/kg-polymer and a nitrogen-contg. org. base (e.g. imidazole) in an amt. of 2-50 mmol/kg-polymer. The resultant product is subjected to polycondensation in the presence of an organophosphorus compd. of the formula (wherein m is 0 or 1; n is 1-3; Ar is aryl; and X is H, halogen, etc.) (e.g. triphenylphosphite) in an amt. of 2-50 mmol/kg-polymer. Thus is obtd. a thermoplastic polyester giving a hydroxylated terminal content of 40 meq/kg or lower and a carboxylated terminal content of 20 meq/kg or lower.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-310638

(43) 公開日 平成10年(1998)11月24日

(51) Int.Cl.⁸

C 0 8 G 63/91
81/00

識別記号

F I

C 0 8 G 63/91
81/00

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-119353

(22) 出願日 平成9年(1997)5月9日

(71) 出願人 390006323

ポリプラスチックス株式会社

大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号

(72) 発明者 加中 桂一

静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチックス株式会社内

(74) 代理人 弁理士 古谷 馨 (外3名)

(54) 【発明の名称】 熱可塑性ポリエステル製造方法

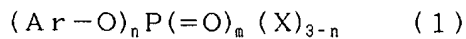
(57) 【要約】

【課題】 ポリマー中の末端カルボキシル基含量及び末端ヒドロキシル基含量が少なく、成形時及び高温下使用時における発生有機ガスの低減された熱可塑性ポリエステルを短い反応時間で効率的に製造する方法を提供する。

【解決手段】 ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体とグリコールとを主な構成要素とし、末端の一部又は全部がカルボキシル基又はヒドロキシル基を有する単官能化合物で置換された熱可塑性ポリエステルの、金属触媒存在下、エステル交換もしくはエステル化反応を行い、次いで重縮合反応を行うことで製造するに際し、反応の任意の段階で含窒素有機塩基を熱可塑性ポリエステルに対して2～50mmol/kg添加し、更に重縮合反応時に特定の有機リン化合物を熱可塑性ポリエステルに対して2～50mmol/kg添加することを特徴とする、カルボキシル末端基量が20meq/kg以下、ヒドロキシル末端基量が40meq/kg以下である熱可塑性ポリエステルの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体とグリコールとを主な構成要素とし、末端の一部又は全部がカルボキシル基又はヒドロキシル基を有する単官能化合物で置換された熱可塑性ポリエステルを、金属触媒存在下、エステル交換もしくはエステル化反応を行い、次いで重縮合反応を行うことで製造するに際し、反応の任意の段階で含窒素有機塩基を熱可塑性ポリエステルに対して2～50mmol/kg 添加し、更に重縮合反応時に下記一般式(1)で表される有機リン化合物を熱可塑性ポリエステルに対して2～50mmol/kg添加することを特徴とする、カルボキシル末端基量が20meq/kg以下、ヒドロキシル末端基量が40meq/kg以下である熱可塑性ポリエステルの製造方法。



〔式中、mは0又は1、nは1から3までの整数であり、Arはアリール基、Xは水素原子、水酸基、炭化水素基又はハロゲン原子であり、それぞれ同一でも異なってもよい。〕

【請求項2】 有機リン化合物の添加を、重縮合反応によりポリエステルの固有粘度が0.3dl/g以上に達した任意の時点で行う請求項1記載の熱可塑性ポリエステルの製造方法。

【請求項3】 含窒素有機塩基が、三級アミンである請求項1又は2記載の熱可塑性ポリエステルの製造方法。

【請求項4】 含窒素有機塩基が、複素環構造を有する三級アミンである請求項3記載の熱可塑性ポリエステルの製造方法。

【請求項5】 一般式(1)で表される有機リン化合物におけるAr(アリール基)が、フェニル基である請求項1～4の何れか1項記載の熱可塑性ポリエステルの製造方法。

【請求項6】 ポリエステルを構成するジカルボン酸とグリコールとが、テレフタル酸とブタンジオール、又はナフタレンジカルボン酸とブタンジオールである請求項1～5の何れか1項記載の熱可塑性ポリエステルの製造方法。

【請求項7】 ポリエステルを構成する単官能化合物が、カルボキシル基又はヒドロキシル基を有する炭素数7以上の有機化合物である請求項1～6の何れか1項記載の熱可塑性ポリエステルの製造方法。

【請求項8】 ポリエステルを構成する単官能化合物が、安息香酸、トルイル酸、tert-ブチル安息香酸、ナフトエ酸、フェノキシベンジルアルコール及びこれらの誘導体から選ばれた化合物である請求項7記載の熱可塑性ポリエステルの製造方法。

【請求項9】 金属触媒が、有機チタン化合物及び有機スズ化合物から選ばれる一種もしくは二種以上である請求項1～8の何れか1項記載の熱可塑性ポリエステルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱可塑性ポリエステルの製造方法に関する。更に詳しくはポリマー中の末端カルボキシル基含量及び末端ヒドロキシル基含量が少なく、成形時及び高温下使用時における発生有機ガスの低減された熱可塑性ポリエステルの短い反応時間で効率的に製造する方法に関する。

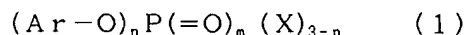
【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】熱可塑性ポリエステル樹脂、例えばポリブチレンテレフタレートやポリブチレンナフタレート等のポリアルキレンテレフタレート樹脂やポリアルキレンナフタレート樹脂は、機械的性質、電気的性質、その他物理的、化学的特性に優れ、かつ加工性が容易であるが故に広範な用途に使用されている。特に最近では高温高湿下の過酷な条件下で使用されるようになってきているが、これらの熱可塑性ポリエステルは主鎖にエステル結合を有するために、特に過酷な条件下での使用においては加水分解による物性低下を引き起こす可能性がある。更に過酷な条件下では、熱分解によりガスを発生しやすく、特に近傍に電気接点があるような条件下ではこのガスがアーク放電により炭化、付着し、接点の導通異常を起こす等の問題が生じる場合がある。特に流動性に優れた低分子量体でこの問題が生じ易くなる傾向があり、高流動性と低発生ガス化は両立の困難な問題であった。これらの問題を解決するために、末端カルボキシル基量を低減させる方法が数多く提案されている。例えば、ポリマー製造の際の触媒や安定剤、あるいは末端カルボキシル基を消費させるための末端封止剤やカップリング剤の検討、反応時間の短縮等である。しかしながら、これらの手法を用いた場合、カルボキシル末端基量低減効果が不十分であるとか、反応の均一性に問題があったり、副反応を引き起こす可能性が高い等、種々の問題がある。更に、発生ガスに関しては、必ずしも末端カルボキシル基量を低減させることで十分に抑制されるわけではなく、極めて低いレベルにまで抑制するにはこの手法では困難である。即ち、この発生ガス抑制に関してはカルボキシル末端基量低減のみでは解決できないのである。

【0003】

【課題を解決するための手段】以上の課題を解決し、耐加水分解性に優れ、且つ成形時及び高温下使用時における発生有機ガスの低減された熱可塑性ポリエステルの短い反応時間で効率的に製造できる方法を提供すべく、本発明者は鋭意検討を重ねた結果、熱可塑性ポリエステルの末端をカルボキシル基又はヒドロキシル基を有する単官能化合物で置換させて末端ヒドロキシル基量を特定値以下にし、しかも製造時に用いる通常の熱可塑性ポリエステルの重縮合触媒以外に含窒素有機塩基と特定の有機リン化合物を添加することで、熱可塑性ポリエステルの

末端カルボキシル基量も大幅に低減されること、重縮合反応が著しく促進されること、更に成形時及び使用時の発生有機ガスを大幅に低減できることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体とグリコールとを主な構成要素とし、末端の一部又は全部がカルボキシル基又はヒドロキシル基を有する単官能化合物で置換された熱可塑性ポリエステルを、金属触媒存在下、エステル交換もしくはエステル化反応を行い、次いで重縮合反応を行うことで製造するに際し、反応の任意の段階で含窒素有機塩基を熱可塑性ポリエステルに対して2~50mmol/kg添加し、更に重縮合反応時に下記一般式(1)で表される有機リン化合物を熱可塑性ポリエステルに対して2~50mmol/kg添加することを特徴とする、カルボキシル末端基量が20meq/kg以下、ヒドロキシル末端基量が40meq/kg以下である熱可塑性ポリエステルの製造方法に関するものである。



〔式中、mは0又は1、nは1から3までの整数であり、Arはアリアル基、Xは水素原子、水酸基、炭化水素基又はハロゲン原子であり、それぞれ同一でも異なってもよい。〕

【0004】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明における熱可塑性ポリエステルとは、ジカルボン酸とグリコールを主な構成要素とし、その末端の一部又は全部がカルボキシル基又はヒドロキシル基を有する単官能化合物で置換され、カルボキシル末端基量が20meq/kg以下、ヒドロキシル末端基量が40meq/kg以下であることを特徴とするポリマーである。これらポリエステル樹脂の主骨格を形成する原料モノマーとしては、かかるジカルボン酸及びグリコールの他に、これらのエステル形成性誘導体を用いることも可能である。ここで用いられるジカルボン酸及びそのエステル形成性誘導体としては、芳香族ジカルボン酸、脂環式ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、複素環式ジカルボン酸、多官能カルボン酸等、及びこれらのエステル形成性誘導体、例えば上記カルボン酸のアルキルエステル、フェニルエステル等が挙げられる。具体的にはテレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸、スチルベンジカルボン酸、2, 2- (ビスカルボキシフェニル) プロパン、ビスカルボキシフェニルスルホン、シクロヘキサンジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジ酸、ダイマー酸、ピリジンジカルボン酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸及びこれらのエステル形成性誘導体が挙げられ、一種又は二種以上を混合使用することができる。グリコールとしては、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、1,

4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ヒドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビフェノール、2, 2- (ビスヒドロキシエトキシフェニル) プロパン、ビスヒドロキシエトキシフェニルスルホン、4, 4-ビス (ヒドロキシエトキシ) ビフェニル、ダイマージオール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール及びこれらのエステル形成性誘導体等が挙げられ、一種又は二種以上を混合使用することができる。上記に示された熱可塑性ポリエステルの中で本発明が適用されるものとして特に好ましいものは、芳香族ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体とジオールとから製造される熱可塑性ポリエステルであり、更に好ましくはテレフタル酸とブタンジオールとを主な構成要素とするポリブチレンテレフタレート及びナフタレンジカルボン酸とブタンジオールとを主な構成要素とするポリブチレンナフタレート等を主たる成分とする熱可塑性ポリエステルである。これらの樹脂に対して、以下に述べる特定の単官能化合物による末端置換の効果が極めて顕著であり、テトラヒドロフランを主とする発生有機ガスの著しい低減が可能である。これらポリエステルの数平均分子量は8,000 以上40,000以下が好ましく、特に好ましくは8,000 以上25,000以下の範囲であり、この場合、発生有機ガスの低減効果が顕著である。

【0005】次に、ポリエステル樹脂の末端を置換するためのカルボキシル基又はヒドロキシル基を有する単官能化合物としては特に限定されないが、分子量が低い化合物ではポリエステル製造時の温度、減圧条件等によりポリマー末端に導入されずに揮発して系外に流出しやすくなるため、単官能化合物は炭素数7以上の化合物が好ましい。特に好ましい化合物の例を挙げれば、安息香酸、トルイル酸、tert-ブチル安息香酸、ナフトエ酸等の芳香族カルボン酸化合物及びそれらのアルキルエステル等の誘導体、あるいはフェノキシベンジルアルコール等の高分子量アルコール化合物等である。

【0006】このような熱可塑性ポリエステルは、金属触媒の存在下でエステル交換又はエステル化反応を行い、次いで重縮合反応を行うことで製造される。即ち、上記のジカルボン酸又はその誘導体、ジオール又はその誘導体を、一般的には末端置換のための単官能化合物と共に反応槽中で触媒とともに加熱することで熱可塑性ポリエステル前駆体を製造し、更に減圧下、過剰のモノマーあるいは脱離成分を留出しつつ重縮合を行うことによって製造される。この際、金属触媒としては、テトラブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート等のテトラアルキルチタネート又はそれらの加水分解物、シュウ酸チタンカリウム等にシュウ酸チタン金属塩、ブチルスズ酸、ジブチルスズオキサイド、ジブチルスズジアセ

テート等の有機スズ化合物、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸亜鉛、酢酸鉛、酢酸マンガン、酢酸カルシウム等の酢酸金属塩、三酸化アンチモン等のアンチモン化合物、酸化ゲルマニウム等のゲルマニウム化合物等、一般に熱可塑性ポリエステルの製造に有用な公知の化合物を単独あるいは二種以上併用して用いられる。中でも好ましいのは、有機チタン化合物及び有機スズ化合物から選ばれる一種もしくは二種以上である。本発明において、金属触媒の使用割合は、金属原子に換算して理論生成ポリマーに対して10~2000ppmの範囲であることが好ましく、さらには20~1500ppmの範囲が好ましい。また、金属触媒の添加時期は特に限定されるものではなく、エステル交換反応又はエステル化反応の前又は途中、あるいは重縮合反応の直前又は途中等に添加することができる。

【0007】単官能化合物の添加量（最終ポリエステル単位重量に対するモル濃度）は以下のように決めるのが好ましい。即ち、得ようとするポリエステルの目的とする流動性に対応する数平均分子量からほぼ必然的に決定されるすべての種類の末端基量の総和の当量濃度（以下、総末端基量という）を t (meq/kg)とし、単官能化合物の添加量に対するポリマー末端への反応による導入率を A としたとき、単官能化合物の濃度 m (mmol/kg)が、下記一般式(2)を満たすように添加すればよい。

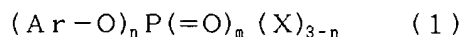
$$(t-120)/A < m < (t-20)/A \quad (2)$$

A は使用する単官能化合物によって変わる値であり、予め実験等により確認しておく必要がある。

【0008】次に本発明の特徴である含窒素有機塩基と特定の有機リン化合物の添加について説明する。本発明では反応の任意の段階で含窒素有機塩基を添加する。用いられる含窒素有機塩基としては、モノアルキルアミン、ジアルキルアミン、トリアルキルアミン、モノアリールアミン、複素環塩基等が挙げられる。これらの中で好ましいのは三級アミンであり、トリアルキルアミンや多くの複素環塩基等が含まれる。三級アミンの中で特に好ましいのは、複素環構造を有するものである。具体的には、ピラゾール、イミダゾール、 N -メチルイミダゾール、 N -フェニルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-イミダゾリン、3-イミダゾリン、ベンゾイミダゾール、 N -メチルベンゾイミダゾール、トリアゾール類、ベンゾトリアゾール、ピリジン、ピコリン類、フェニルピリジン類、ピピリジル類、キノリン、イソキノリン、アクリジン、フェナントロリン類、ピリドインドール類、ナフチリジン類、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、プリン、トリアジン類等が挙げられる。本発明においては、これらの中から選ばれた一種又は二種以上の含窒素有機塩基を、製造される熱可塑性ポリエステルの重量に対して2~50 mmol/kgの割合で用いる。添加量が2 mmol/kgよりも少ないと、末端カルボキシル基量を低減する効果及び重縮

合反応を促進する効果が小さく、一方、50 mmol/kgを超えると副反応や着色が著しくなる場合がある。また、添加時期は任意であり、例えばエステル交換反応又はエステル化反応の前又は途中、あるいは重縮合反応の直前又は途中に添加することができる。

【0009】更に本発明では、含窒素有機塩基に加えて、下記一般式(1)で表される有機リン化合物を添加して初めて目的の熱可塑性ポリエステルが得られ、また重縮合反応の促進作用が発現できる。



〔式中、 m は0又は1、 n は1から3までの整数であり、 Ar はアリール基、 X は水素原子、水酸基、炭化水素基又はハロゲン原子であり、それぞれ同一でも異なってもよい。〕

この有機リン化合物の中で好ましいのは、 Ar （アリール基）がフェニル基である化合物である。具体的には、例えば、トリフェニルホスファイト、ジフェニルホスファイト、ジフェニルエチルホスファイト、ジフェニルクロロホスファイト、ジフェニルエチルホスホナイト、ジフェニルフェニルホスホナイト、フェニルホスファイト、フェニルジエチルホスファイト、フェニルジクロロホスファイト、フェニルジエチルホスフィナイト、フェニルジフェニルホスフィナイト、トイフェニルホスフェート、ジフェニルホスフェート、ジフェニルエチルホスフェート、ジフェニルクロロホスフェート、ジフェニルエチルホスホネート、ジフェニルフェニルホスホネート、フェニルホスフェート、フェニルジエチルホスフェート、フェニルジクロロホスフェート、フェニルジエチルホスフィネート、フェニルジフェニルホスフィネート等が挙げられる。これらの中から選ばれた一種又は二種以上の化合物を、製造される熱可塑性ポリエステルの重量に対して2~50 mmol/kgの割合で添加する。添加量が2 mmol/kgよりも少ないと末端カルボキシル基量を低減する効果及び重縮合反応を促進する効果が小さく、一方、50 mmol/kgを超えると副反応や着色が著しくなる場合がある。また、添加時期は重縮合反応中の任意の時点で可能であり、末端カルボキシル基量の低減の面では有効であるが、一般にリン化合物は重縮合反応に用いられる金属触媒の活性を低下させる作用をも有するため、重縮合反応の促進をも図る場合は、目的に応じてある程度熱可塑性ポリエステルの分子量が上昇した時点で添加するのが好ましい。それ以下の時点で添加すると、添加後の反応促進作用は不十分なものとなる。具体的には、有機リン化合物の添加は、重縮合反応によりポリエステルの固有粘度が0.3 dl/g以上に達した任意の時点で行えばよい。

【0010】このようにして製造された熱可塑性ポリエステルは、その末端ヒドロキシル基及び末端カルボキシル基の含有量が、単官能化合物、含窒素有機塩基、有機リン化合物を用いなかった場合と比べて大幅に低減され

る。本発明のポリエステル樹脂において、発生ガスに影響を与えるヒドロキシル末端基量は、上記単官能化合物による末端置換及び含窒素有機塩基／有機リン化合物の添加により40meq/kg以下にまで減少させられる。好ましくは20meq/kg以下である。このヒドロキシル末端基量40meq/kg以下、好ましくは20meq/kgの実現は、熔融重合終了後固相重合をポリエステルの融点より5℃から50℃低い温度範囲において15時間以上行うこと、更に好ましくは5℃から35℃低い温度範囲で20時間以上行うことでも達成されるが、本発明に開示したように含窒素有機塩基／有機リン化合物を添加することで、固相重合を用いることなく達成でき、大幅な反応時間の短縮が可能である。更に本発明の手法により生成するポリエステル樹脂のカルボキシル末端基量を20meq/kg以下にすることができる。

【0011】本発明によって得られた熱可塑性ポリエステルは、必要に応じて適当な熱安定剤や紫外線吸収剤、帯電防止剤、難燃剤や難燃助剤、染料や顔料等の着色剤及び流動性や離型性の改善のための滑剤、潤滑剤、結晶化促進剤（核剤）、無機物等が使用できる。また、本発明の熱可塑性ポリエステルは、その使用目的を阻害しない範囲で他の熱可塑性樹脂を補助的に併用することも可能である。ここで用いられる他の熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリオレフィン系重合体、ポリアミド系ポリマー、ポリカーボネート、ABS、ポリフェニレンオキサイド、ポリアルキルアクリレート、ポリアセタール、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトン、フッ素樹脂等を挙げることができる。これらの熱可塑性樹脂は、二種以上混合して用いることもできる。

【0012】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。以下の実施例において、「部」は「重量部」を表す。カルボキシル末端基量は、0.2gの熱可塑性ポリエステルの加熱したベンジルアルコールとクロロホルムとからなる混合物40ml中に溶解し、0.01mol/リットル水酸化ナトリウムベンジルアルコール溶液で滴定することにより求めた。ヒドロキシル末端基量は、NMR測定により定量した。また固有粘度は、溶媒としてフェノールとテトラクロロエタンの3：2混合溶媒を用いて測定した。発生ガス量は、得られたポリマーを250℃で成形し、成形片の粉砕物を150℃で1時間放置した時に発生するガスを定量分析することにより行った。

【0013】実施例1

テレフタル酸ジメチル 100部、1，4-ブタンジオール 60部、p-tert-ブチル安息香酸（反応導入率0.72）2.55部、テトラブチルチタネート0.06部、及びイミダゾール0.15部（20mmol/kg）を攪拌機、窒素導入管を備えた反応器中に仕込み、常圧下に140℃から210℃まで徐々

に昇温しながらエステル交換及びエステル化を行い、メタノール及び水を留出させた。次いで窒素の導入を停止した後、徐々に250℃まで温度を上昇させつつ反応器中を減圧し、最終的に13Paで重縮合反応を行った。減圧操作開始から160分で重合体の固有粘度が0.40dl/gに達し、その時点で0.71部（20mmol/kg）のトリフェニルホスファイトを添加し、更に5分間減圧攪拌してポリブチレンテレフタレート（PBT）重合体を取り出した。得られたPBTの固有粘度、ヒドロキシル末端基量、カルボキシル末端基量、発生ガス量の数値を表1に示す。

【0014】実施例2

テレフタル酸ジメチル 100部、1，4-ブタンジオール 60部、p-tert-ブチル安息香酸2.55部、テトラブチルチタネート0.06部、及び2-メチルイミダゾール0.28部（30mmol/kg）を実施例1と同様に仕込み、反応させ、固有粘度が0.42dl/gのPBT重合体を得た。その時点で1.10部（30mmol/kg）のトリフェニルホスファイトを添加し、更に5分間減圧攪拌してPBT重合体を取り出した。得られたPBTの固有粘度、ヒドロキシル末端基量、カルボキシル末端基量、発生ガス量の数値を表1に示す。

【0015】実施例3

2，6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル 100部、1，4-ブタンジオール50部、p-tert-ブチル安息香酸（反応導入率0.76）2.50部、テトラブチルチタネート0.06部、及びイミダゾール0.15部（20mmol/kg）を実施例1と同様の反応器中に仕込み、常圧下に140℃から230℃まで徐々に昇温しながらエステル交換及びエステル化を行い、メタノールを留出させた。次いで窒素の導入を停止した後、徐々に260℃まで温度を上昇させつつ反応器中を減圧し、最終的に13Paで重縮合反応を行った。重合体の固有粘度が0.41dl/gになった時点で0.69部（20mmol/kg）のトリフェニルホスファイトを添加し、更に5分間攪拌してポリブチレン-2，6-ナフタレート（PBN）重合体を取り出した。得られたPBNの固有粘度、ヒドロキシル末端基量、カルボキシル末端基量、発生ガス量の数値を表1に示す。

【0016】実施例4

テレフタル酸ジメチル 100部、1，4-ブタンジオール 60部、p-トルイル酸（反応導入率0.63）2.19部、テトラブチルチタネート0.06部、及びイミダゾール0.15部（20mmol/kg）を実施例1と同様に仕込み、反応させ、固有粘度が0.43dl/gのPBT重合体を得た。その時点で0.71部（20mmol/kg）のトリフェニルホスファイトを添加し、更に5分間減圧攪拌してPBT重合体を取り出した。得られたPBTの固有粘度、ヒドロキシル末端基量、カルボキシル末端基量、発生ガス量の数値を表1に示す。

【0017】比較例1

p-tert-ブチル安息香酸、含窒素有機塩基、有機リン

化合物を用いなかった他は実施例1と同様にしてPBT重合体を製造した。得られたPBTの固有粘度、ヒドロキシル末端基量、カルボキシル末端基量、発生ガス量の数値を表に示す。

【0018】比較例2

p-tert-ブチル安息香酸を用いなかった他は実施例1と同様にしてPBT重合体を製造した。得られたPBTの固有粘度、ヒドロキシル末端基量、カルボキシル末端基量、発生ガス量の数値を表に示す。

【0019】比較例3

トリフェニルホスファイトを用いなかった他は実施例1と同様にしてPBT重合体を製造したが、熔融重合のみでは固有粘度が0.40までしか反応が進まず、しかも、カルボキシル末端基量は27meq/kg、ヒドロキシル末端基量は123meq/kgであった。十分な重合度の重合体を得られなかったため、発生ガス量の測定は行わなかった。

【0020】比較例4

イミダゾールを用いなかった他は実施例1と同様にしてPBT重合体を製造したが、トリフェニルホスファイトを添加した後の粘度上昇は見られず、固有粘度0.41の重合体を得た。得られた重合体のカルボキシル末端基量は25meq/kg、ヒドロキシル末端基量は119meq/kgであった。十分な重合度の重合体を得られなかったため、発生ガス量の測定は行わなかった。

【0021】比較例5

p-tert-ブチル安息香酸、含窒素有機塩基、有機リン化合物を用いなかった他は実施例3と同様にしてPBN重合体を製造した。得られたPBNの固有粘度、ヒドロキシル末端基量、カルボキシル末端基量、発生ガス量の数値を表に示す。

【0022】

【表1】

	樹脂	単官能化合物 添加量 (重量部)	含窒素有機塩基 添加量 (mmol/kg)	リン化合物 添加量 (mmol/kg)	固有粘度(dl/g)		ヒドロキシル 末端基量 (meq/kg)	カルボキシル 末端基量 (meq/kg)	発生ガス (ppm)
					リン化合物 添加時	生成 ポリエステル			
実施例1	PBT	2.55	20	20	0.40	0.71	19	10	28
実施例2	PBT	2.55	30	30	0.42	0.79	8	7	15
実施例3	PBN	2.50	20	20	0.41	0.69	15	10	16
実施例4	PBT	2.19	20	20	0.43	0.72	18	11	25
比較例1	PBT	—	—	—	—	0.72	95	30	105
比較例2	PBT	—	20	20	0.43	0.70	134	9	98
比較例3	PBT	2.55	20	—	—	0.40	123	27	測定せず
比較例4	PBT	2.55	—	20	0.41	0.41	119	25	測定せず
比較例5	PBN	—	—	—	—	0.66	140	23	74

【0023】

【発明の効果】本発明の方法により得られた熱可塑性ポリエステルは、ヒドロキシル末端基量、及びカルボキシ

ル末端基含有量が極めて少なく、耐加水分解性に優れ、かつ成形時及び使用時の発生有機ガスが顕著に低減される。